

СИНТЕЗ 1,2-ДИКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕНАФТЕНА

В.К. Чайковский, М.С. Юсубов*, В.Д. Филимонов

Томский политехнический университет

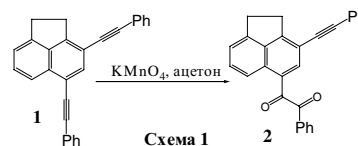
E-mail: clg@mail.ru

*Сибирский государственный медицинский университет

Разработан подход к синтезу 3,5-ди(фенилглиоксалоил)аценафтена через ряд промежуточных стадий, включающий ацилирование 5-иодаценафтена фенилуксусной кислотой, окисление 5-иод-3-фенацетилаценафтена системой диметилсульфоксид – HBr до 3-фенилглиоксалоил-5-иодаценафтена, конденсацию полученного иоддикетона с фенилацетиленом и последующее окисление 3-фенилглиоксалоил-5-фенилэтинилаценафтена системой диметилсульфоксид – PdCl_2 .

1,2-Дикарбонильные соединения находят разностороннее применение в органическом синтезе. Они служат полупродуктами для получения гетероциклических соединений, лекарственных препаратов [1], высокотермостойких полимеров – полихиноксалинов [2] и других веществ. Однако доступность исходных 1,2-дикетонных соединений зачастую бывает ограничена, т.к. их синтез не всегда заканчивается успешно.

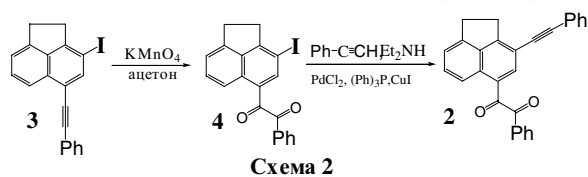
Ранее в работе [3] было описано получение бис-1,2-дикетона окислением 3,5-бис(фенилэтинил)аценафтена (**1**) раствором перманганата калия в ацетоне. Однако, как в последствии было установлено, в продукте реакции окисленной оказалась только одна тройная связь. Предположительно в положении 5 (Схема 1).



Наши исследования показали, что окисления второй фенилацетиленовой группы в предполагаемом 5-фенилглиоксалоил-3-фенилэтинилаценафтене (**2**) не происходит даже при избытке окислителя.

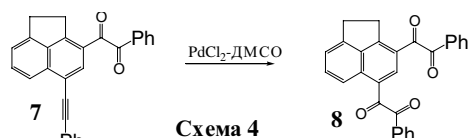
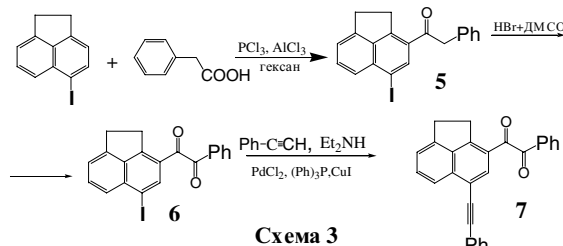
Строение дикетона **2** было подтверждено нами окислением иодацетиленового соединения – 3-иод-5-фенилэтинилаценафтена (**3**), полученного по методике [3] до 3-иод-5-фенилглиоксалоилаценафтена (**4**) и затем конденсацией иоддикетона **4** с фени-

лацетиленом в диэтиламине в присутствии комплексного палладиевого катализатора (схема 2).



Продукт, полученный при окислении вещества **1** перманганатом калия в ацетоне по схеме 1, и продукт, синтезированный из иодацетиленового соединения **3** через иоддикетон **4** по схеме 2, оказались одним и тем же химическим соединением 3-фенилэтинил-5-фенилглиоксалоилаценафтен **2**. Оба вещества идентичны как по своим спектральным характеристикам, так и по температурам плавления. Их проба смешения температурной депрессии не дает.

Синтез бис-1,2-дикетона на основе аценафтена был успешно реализован нами по пути, заключающемуся в ацилировании 5-иодаценафтена фенилуксусной кислотой, окислением полученного 5-иод-3-фенацетилаценафтена (**5**) до иоддикетона — 5-иод-3-фенилглиоксалоилаценафтена (**6**) и затем конденсацией соединения **6** с фенилацетиленом до 3-фенилглиоксалоил-5-фенилэтинилаценафтена (**7**), схема 3. Дикетон **7** действием системы диметилсульфоксид — дихлорид палладия был успешно окислен до тетракетона **8** с выходом 71 % (схема 4).



Из четырех стадий процесса по схемам 3 и 4 наиболее низкий выход продукта (18 %) оказался при ацилировании 5-иодаценафтена фенилуксусной кислотой, т.к. реакция сопровождалась дезуодированием и осмолением веществ под действием хлорида алюминия. На остальных этапах выходы синтезируемых соединений составили 71...75 %.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в таблетках КВг и вазелиновом масле. Спектры КР — на спектрометре Coderk — РН-О с криптоновым лазером. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C — на спектрометрах «Tesla BS-497» (100 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт — ГМДС, растворитель — CDCl_3 , Температуры плавления определяли на микронагревательном столике «Voetius». Контроль за ходом реакции

и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254». Пятна проявляли в УФ свете. Препаративное разделение продуктов осуществляли с помощью колоночной хроматографии с SiO_2 (40/100 μ). Элюирующая смесь для ТСХ и колоночной хроматографии указана в тексте. Вещества **1** и **3** синтезировали по методике приведенной в работе [3]. Строение продуктов определяли на основании их спектральных характеристик и аналитических данных.

3-Фенилэтинил-5-фенилглиоксалоилаценафтен (2). (Метод А).

1,77 г (5 ммоль) ди(фенилэтинил)арена **1**, 3,5 г (2,2 ммоль) KMnO_4 , 5 мл воды, 2 мл CH_3COOH в 50 мл ацетона перемешивали при 50 °С 4 ч. Реакционную массу разбавляли водой, диоксид марганца с продуктом отфильтровывали и 4–5 раз промывали на фильтре горячим бензолом. Бензол отгоняли, продукт **2** кристаллизовали из *изо*-пропилового спирта. Выход соединения **2** 0,29 г (15 %). Т. пл. 160...161 °С (*i*-PrOH). Найдено, %: С 87,63; Н 4,51; $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 87,05; Н 4,66. ИК спектр (вазелиновое масло, cm^{-1}) 1678 ($\text{C}=\text{O}$), спектр КР 2147 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO , δ , м.д.) 30,89 и 32,59 (2С CH_2), 86,02 и 94,50 (2С $\text{C}\equiv\text{C}$), 116,98...154,32 (22С аром. колец), 194,32 и 195,26 (2С CO).

3-Фенилэтинил-5-фенилглиоксалоилаценафтен (2). Метод Б.

1) 3-Иод-5-фенилглиоксалоилаценафтен (**4**). 1,9 г (5 ммоль) 3-иод-5-фенилэтинилценафтена **3**, 1,9 г (1,2 ммоль) KMnO_4 , 2 мл воды, 1 мл CH_3COOH в 40 мл ацетона перемешивали при 50 °С 3 ч. Контроль вели по ТСХ (элюент бензол). Реакционную массу разбавляли водой, диоксид марганца с продуктом отфильтровывали и промывали на фильтре горячим бензолом. Бензол отгоняли, иоддикетон **4** кристаллизовали. Выход 0,56 г (27 %), Т. пл. 162...163 °С (*i*-PrOH), Найдено, %: С 58,75; Н 3,61; I 30,55. $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 58,25; Н 3,15; I 30,83. ИК спектр (вазелиновое масло, cm^{-1}) 1685 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO , δ , м.д.) 29,27 и 36,12 (2С CH_2), 95,15 (1С $\text{C}-\text{I}$), 121,52...161,31 (16С аром. колец), 194,10 и 195,34 (2С CO).

2) 1,03 г (2,5 ммоль) иоддикетона **4**, 0,05 ммоль PdCl_2 , 0,1 ммоль $(\text{Ph})_3\text{P}$, 0,1 ммоль CuI , 0,3 г (2,5 ммоль) фенилацетилена в 10 мл диэтиламина перемешивали в атмосфере аргона 1,5 ч. Реакционную массу разбавляли водой, осадок отфильтровывали, промывали разбавленной соляной кислотой 1:1, водой, сушили и кристаллизовали из *изо*-пропилового спирта. Выход вещества **2** 0,71 г (68 %). Продукты, полученные методами А и Б, имеют аутентичные спектральные характеристики. Плавление смеси этих веществ температурной депрессии не дает.

5-Иод-3-фенацетилаценафтен (**5**). К 1,36 г (10 ммоль) фенилуксусной кислоты добавляли 1 мл (11 ммоль) PCl_3 и нагревали 1 ч на кипящей водяной бане. К полученному хлорангидриду фенилуксусной кислоты добавляли 2,8 г (10 ммоль) 5-иодаце-

нафтена в 80 мл сухого гептана. Полученный раствор приливали к 2,68 г (20 ммоль) безводного AlCl_3 при охлаждении водой со льдом. Перемешивали 3 ч при комнатной температуре и затем еще 3 ч при 70 °С. Реакционную массу выливали в стакан с раствором соляной кислоты (1:1) 50 мл, перемешивали и отделяли водный нижний слой HCl . Гептановый раствор сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли под вакуумом, продукт **5** кристаллизовали из бензола. Выход 0,71 г (18 %), Т. пл. 197...198 °С. Найдено, %: С 61,05; Н 3,79. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{IO}$. Вычислено, %: С 60,45; Н 3,77.

5-Иод-3-фенилглиоксалоацетнафтен (6). К 2 г (5 ммоль) соединения **5** в 40 мл ДМСО добавляли 10 мл 40 % бромистоводородной кислоты и при 70...75 °С перемешивали 4 ч. Реакционную массу выливали в воду, продукт **6** отфильтровывали, промывали водой, сушили и кристаллизовали. Выход 1,46 г (71 %). Т. пл. 161...162 °С (PrOH). Найдено, %: С 58,61; Н 3,37; I 30,72. $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 58,25; Н 3,15; I 30,83. Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО, δ , м.д.) 29,37 и 30,62 (2С CH_2), 96,24 (1С С-I), 121,12...149,32 (15С аром. колец), 190,15 и 193,85 (2С СО). Проба смешения иодкетонов **4** и **6** дает депрессию температуры плавления.

5-Фенилэтинил-3-фенилглиоксалоацетнафтен (7) 1,03 г (2,5 ммоль) иоддикетона **6**, 0,05 ммоль

PdCl_2 , 0,1 ммоль $(\text{Ph})_3\text{P}$, 0,1 ммоль CuI , 0,3 г (2,5 ммоль) фенилацетилена в 10 мл диэтиламина перемешивали в атмосфере аргона при комнатной температуре 2 ч. Реакционную массу разбавляли водой, осадок отфильтровывали, промывали разбавленной соляной кислотой 1:1, водой, сушили и кристаллизовали из *изо*-пропилового спирта. Выход продукта 7 0,78 г (75 %). Т. пл. 171...172 °С (i-PrOH). Найдено, %: С 87,55; Н 4,42; $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 87,05; Н 4,66. ИК спектр (вазелиновое масло, cm^{-1}) 1685 (С=О), Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д. CDCl_3): 3,46 т (2Н CH_2), 3,70 т (2Н CH_2), 7,36...7,78 м (11 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7,86 с (1 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7,99 дд (2 $\text{H}_{\text{аром}}$).

3,5-Ди(фенилглиоксалоил)ацетнафтен (8). К 193 мг (0,5 ммоль) соединения **7** в 8 мл ДМСО добавляли 12 мг (0,06 ммоль) PdCl_2 в атмосфере аргона и нагревали 20 ч при 100 °С. Выливали в воду (20 мл), отфильтровывали, промывали водой и сушили. Кристаллизовали из этанола. Выход продукта **7** 148 мг (71 %). Т. пл. 185...187 °С (EtOH). Найдено, %: С 81,05; Н 4,32; $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 80,38; Н 4,31. ИК спектр (KBr, cm^{-1}): 1700 (С=О). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д. CDCl_3): 3,52 т (2Н CH_2), 3,82 т (2Н CH_2), 7,36...7,70 м (9 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7,98...8,20 м (5 $\text{H}_{\text{аром}}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Минобразования. Грант № 15134.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Медицина, 1987. – Т. 1. – 624 с.
2. Фрейзер А.Г. Высокотермостойкие полимеры. – М.: Химия, 1971. – С. 181–183.
3. Новиков А.Н., Чайковский В.К. Синтез ацетиленовых соединений и бис- α -дикетонов на основе диiodидов ацетнафтена и нафталина // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16. – № 1. – С. 157–160.